

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-187834

(43)Date of publication of application : 10.07.2001

(51)Int.Cl.

C08L 33/06
C08K 5/103

(21)Application number : 11-374430

(71)Applicant : ZEON KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : MIKUNI TAKAMITSU
TSUBAKI HIROTAKA
NAGASE TOSHIO

(54) ACRYLIC RESIN PLASTISOL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acrylic resin plastisol composition being plastisol in low viscosity and having a good viscosity stability.

SOLUTION: The acrylic resin plastisol composition comprises (A) a (meth) acrylic ester polymer particle, (B) a hydroxy aliphatic acid polyhydric alcohol ester and (C) a plasticizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-187834
(P2001-187834A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-374430

(22) 出願日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(71) 出願人 000108214

ゼオン化成株式会社

東京都港区芝公園二丁目4番1号

(72) 発明者 三国 隆光

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

ゼオン化成株式会社川崎研究所内

(72) 発明者 椿 裕尊

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

ゼオン化成株式会社川崎研究所内

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル樹脂プラスチゾル組成物

(57) 【要約】

【課題】 プラスチゾルの粘度が低く、粘度安定性の良好なアクリル樹脂プラスチゾル組成物を提供する。

【解決手段】 (A)(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子、(B)ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステル及び(C)可塑剤を含有することを特徴とするアクリル樹脂プラスチゾル組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子、(B)ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステル及び(C)可塑剤を含有することを特徴とするアクリル樹脂プラスチック組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル樹脂プラスチック組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、プラスチックの粘度が低く、粘度安定性の良好なアクリル樹脂プラスチック組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、塩化ビニル樹脂プラスチックは成形性が良好であり、床材、壁材、銅板コート材、自動車アンダーコート材、車両外板シール材、コンベアベルト、防水布などに広く用いられてきた。しかし、近年に至って、塩素を含有しないアクリル樹脂プラスチックが求められるようになった。例えば、特公昭55-16177号公報には、塩化ビニル樹脂プラスチックの優れた加工性及び製品特性を有するが、低温でゲル化し、塩素又は塩化水素を離脱することがない新規なプラスチックとして、 t -ブチルアクリレート、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルメタクリレート又はシクロヘキシルメタクリレート単位を有し、ガラス転移温度 35°C 以上、平均重合度400以上、平均粒子径 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ の重合体成分粒子100重量部を可塑剤30 \sim 1,000重量部に分散させたプラスチックが提案されている。しかし、塩化ビニル樹脂の比重が1.4であるのに対して、アクリル樹脂の比重は1.2であるために、双方のプラスチック用樹脂と汎用可塑剤を用いたゾルを同じ粘度にするためには、アクリル樹脂の方は、可塑剤の量を15%程度多くすることが必要となる。また、充填剤などを併用する場合には、さらに可塑剤の増量が必要となり、成形物がブリードを発生しやすくなるという問題がある。塩化ビニル樹脂系プラスチックにおいては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどのノニオン界面活性剤を、樹脂100重量部に対して0.1 \sim 0.5重量部添加して、ゾルの粘度を10 \sim 50%程度低下させる技術が慣用されている。しかし、アクリル樹脂プラスチックでは、このような減粘効果を発揮する添加剤が知られておらず、使用可能な可塑剤が限られるなど、配合の自由度が小さく、用途も限定されている。このために、プラスチックの粘度を大幅に低下することができるアクリル樹脂プラスチック組成物が求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プラスチックの粘度が低く、粘度安定性の良好なアクリル樹脂プラスチック組成物を提供することを目的としてなされたも

のである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アクリル樹脂プラスチック組成物にヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルを配合することにより、プラスチックの粘度が著しく低下し、しかも粘度安定性が極めて良好となることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)(A)(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子、(B)ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステル及び(C)可塑剤を含有することを特徴とするアクリル樹脂プラスチック組成物、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(2)(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子の平均単一粒子径が、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である第1項記載のアクリル樹脂プラスチック組成物、(3)ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルが、ポリグリセリン縮合リシノレートである第1項記載のアクリル樹脂プラスチック組成物、

(4)ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルの酸価が、10以下である第1項記載のアクリル樹脂プラスチック組成物、(5)ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルの配合量が、(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子100重量部に対して、 $0.05 \sim 5$ 重量部である第1項記載のアクリル樹脂プラスチック組成物、及び、(6)可塑剤の配合量が、(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子100重量部に対して、 $55 \sim 150$ 重量部である第1項記載のアクリル樹脂プラスチック組成物、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル樹脂プラスチック組成物は、(A)(メタ)アクリル酸エステル(アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの意)重合体粒子、(B)ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステル及び(C)可塑剤を含有する。本発明組成物において、(A)(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子に特に制限はないが、(メタ)アクリル酸エステル単独重合体の他、(メタ)アクリル酸エステルを主とする共重合体の粒子を用いることができる。特に、(メタ)アクリル酸エステル単量体50重量%以上と少量のグリシジル基を有する単量体などの架橋性単量体との共重合体、(メタ)アクリル酸エステル単量体50重量%以上と少量のカルボキシル基を有する単量体との共重合体などを、ゾル粘度の経時安定性の良さから、好適に用いることができる。これらの共重合体には、さらに共重合可能な他の単量体を共重合させることができる。使用する(メタ)アクリル酸エステル単量体は、炭素数1 \sim 8のアルキル基を有するアルキルエステルであることが好ましく、単独重合体のガラス転移温度が 60°C 以上である単量体であることがより好ましい。このような単量体としては、単独重合体のガラス転移温度が 105°C であるメチルメタクリレート、 65°C

であるエチルメタクリレート、81℃であるイソプロピルメタクリレート、107℃であるtert-ブチルメタクリレートなどを挙げることができる。本発明組成物において、(A)(メタ)アクリル酸エステル重合体は、ガラス転移温度が60℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましく、80℃以上であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が60℃未満であると、重合ラテックスを粉体化する際の噴霧乾燥などの乾燥処理が困難となり、また、熱時脱型性や金型耐汚染性が悪化するおそれがある。(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子がコア-シェル構造を有する場合は、シェルを構成する重合体のガラス転移温度が60℃以上という条件を満たせば、コアを構成する重合体のガラス転移温度は、例えば、-20℃のように低くても差し支えない。

【0006】本発明組成物において、(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子の製造に用いる前記架橋性単量体としては、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルー-p-ビニルベンゾエート、メチルグリシジルイタコネート、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどのエポキシ基又はエポキシ基前駆体含有単量体；ジアリルフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルアジベート、トリアリルシアヌレートなどのアリル化合物；エチレングリコールジビニルエーテル、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレンジ(メタ)アクリレートなどの多官能アクリレートなどを挙げることができる。本発明組成物において、(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子の製造に用いるカルボキシ基を有する単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などの不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの不飽和ジカルボン酸やその無水物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノ-2-ヒドロキシエチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノエステルやその誘導体などを挙げることができる。本発明組成物において、(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子の製造に用いる共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデンなどのシアン化ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル化合物；エチルビニルエーテル、

セチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル化合物； α -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレートなどの不飽和ヒドロキシカルボン酸エステル化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素化合物などを挙げることができる。このように共重合する場合にも、共重合体のガラス転移温度は60℃以上であることが好ましい。

【0007】本発明組成物に用いる(メタ)アクリル酸重合体粒子の製造方法に特に制限はなく、例えば、乳化重合、播種乳化重合、微細懸濁重合、播種微細懸濁重合などにより製造することができる。重合温度に特に制限はないが、30~80℃であることが好ましい。乳化重合は、水を分散媒、アニオン性又はノニオン性界面活性剤を乳化剤、水溶性の過酸化物を重合開始剤として用い、単量体を含む界面活性剤ミセル層内で重合を進め、粒径0.05~0.5 μ m程度の微小球形樹脂をラテックスとして得るものである。播種乳化重合は、乳化重合よりもさらに大きい粒径を有する粒子のラテックスを得る方法である。予め乳化重合して得たラテックス中の重合体粒子を種子として用い、これに単量体を被覆する重合反応の際に、乳化剤量を重合体粒子の全表面積をカバーするのに必要な理論量の20~60%に留まるように供給しつつ重合することにより、極力新たな微小粒子の生成を防いで被覆重合を行う方法である。微細懸濁重合は、水を分散媒とし、単量体、乳化剤、油溶性の重合開始剤などの混合物を、ホモジナイザなどを用いて微細な液滴に分散させたのち重合する方法である。播種微細懸濁重合は、微細懸濁重合法による重合体の懸濁液を種子粒子としてさらに単量体を被覆重合するものである。

【0008】乳化重合及び微細懸濁重合に用いる乳化剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸カリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸塩；ラウリン酸ナトリウム、半硬化牛脂脂肪酸カリウムなどの脂肪酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩、ポリオキシエチレノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩などのエトキシサルフェート塩；アルカンスルホン酸塩；アルキルエーテルリン酸エステルナトリウム塩などを挙げることができる。乳化剤の使用量は、単量体100重量部に対して0.05~5重量部であることが好ましく、0.1~3重量部であることがより好ましい。乳化重合に用いる水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などの水溶性過酸化物、これらの開始剤又はクメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシドに、亜

硫酸水素ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸などの還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩などの水溶性アゾ化合物などを挙げることができる。微細懸濁重合に用いる油溶性重合開始剤としては、例えば、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド；メチルエチルケトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド；ベンゾイルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、p-サイメンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド；t-ブチルパーオキシビバレートなどのパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドなどのスルホニルパーオキシドなどの有機過酸化物；これらの有機過酸化物とロンガリットなどの還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物などを挙げることができる。

【0009】乳化重合、播種乳化重合、微細懸濁重合、播種微細懸濁重合などによって製造された(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子を含有するラテックスは、窒素などの不活性気体を用いる噴霧乾燥などによって乾燥し、必要に応じて粉碎して重合体粒子とすることができ、本発明組成物において、(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子は、平均単一粒子径が0.05~5 μm であることが好ましく、0.3~3 μm であることがより好ましい。平均単一粒子径は、重合体粒子を水に分散し、発振周波数が50kHzの超音波振盪器に1分間かけたのち、3分間静置した懸濁液を用いて遠心沈降濁度法又はレーザー回折散乱式粒子径分布測定装置により累積粒径分布を求め、累積値50重量%となる粒子径をもって平均単一粒子径とするものである。平均単一粒子径が0.05~5 μm であると、可塑剤中で懸濁して低粘度のプラスチックゾルを形成することができ、実用配合での自由度が広がるので好ましい。

【0010】本発明組成物に用いる(B)ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルは、多価アルコールと縮合ヒドロキシ脂肪酸を反応して得られるエステルである。使用する多価アルコールに特に制限はなく、例えば、ペンタエリスリトール、グリセリンなどのアルカンポリオール；ショ糖、乳糖、ブドウ糖などの糖類；ソルビトール、マンニトールなどの糖アルコール；テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリンなどのポリグリセリン；ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなどのポリアルカンポリオー

ルなどを挙げることができる。これらの中で、ポリグリセリンを好適に用いることができ、重合度4~8のポリグリセリンを特に好適に用いることができる。ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルの合成に使用する縮合ヒドロキシ脂肪酸に特に制限はなく、例えば、リシノレイン酸、9-ヒドロキシステアリン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9,10-ジヒドロキシオクタデカン酸、水素添加ヒマシ油脂肪酸、サビニン酸、イブロー酸、ヤラビノール酸、ユニベリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、カムロレン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの縮合物を挙げることができる。これらの中で、炭素数8~22のヒドロキシ脂肪酸の縮合物を好適に用いることができ、炭素数12~20のヒドロキシ脂肪酸の縮合物をより好適に用いることができ、リシノレイン酸、9-ヒドロキシステアリン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、水素添加ヒマシ油脂肪酸の縮合物を特に好適に用いることができる。

【0011】本発明組成物に用いるヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルの製造方法に特に制限はなく、例えば、上記の多価アルコールと縮合ヒドロキシ脂肪酸エステルを、無触媒で、又は、リン酸、p-トルエンスルホン酸、水酸化ナトリウムなどの触媒の存在下に、100~300 $^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは120~250 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、生成する水を系外に除去することによって得ることができる。このエステル化反応は、不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。反応の進行状況は、生成する水の量と、反応物の酸価を測定することにより、確認することができる。本発明組成物に用いるヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルの酸価は、10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましい。本発明組成物において、(B)ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルの配合量は、(A)(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子100重量部に対して、0.05~5重量部であることが好ましく、0.1~3重量部であることがより好ましい。ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルの配合量が、(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子100重量部に対して0.05重量部未満であると、プラスチックゾルの減粘効果と粘度安定化効果が十分に発現しないおそれがある。ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルの配合量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子100重量部に対して5重量部以下で、十分な減粘効果と粘度安定化効果が得られ、通常は(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子100重量部に対して5重量部を超えるヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルを配合しても減粘効果は向上できず、むしろゾルの吸湿性を増大したり、加熱成形体の機械的強度を低下させるおそれがある。

る。

【0012】本発明組成物に用いる(C)可塑剤に特に制限はなく、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジフェニルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルベンジルフタレートなどのフタル酸誘導体；ジメチルイソフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)イソフタレート、ジイソオクチルイソフタレートなどのイソフタル酸誘導体；ジ-2-エチルヘキシルテトラヒドロフタレート、ジ-n-オクチルテトラヒドロフタレート、ジイソデシルテトラヒドロフタレートなどのテトラヒドロフタル酸誘導体；ジ-n-ブチルアジベート、ジ(2-エチルヘキシル)アジベート、ジブトキシエチルアジベート、ジイソノニルアジベート、ジイソデシルアジベートなどのアジピン酸誘導体；ジ-n-ヘキシルアゼレート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジイソオクチルアゼレートなどのアゼライン酸誘導体；ジ-n-ブチルセバケート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケートなどのセバシン酸誘導体；ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジ-n-ブチルマレエート、ジ(2-エチルヘキシル)マレエートなどのマレイン酸誘導体；ジ-n-ブチルフマレート、ジ(2-エチルヘキシル)フマレートなどのフマル酸誘導体；トリ-n-ヘキシルトリメリテート、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリ-n-オクチルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテートなどのトリメリット酸誘導体；テトラ(2-エチルヘキシル)ピロメリテート、テトラ-n-オクチルピロメリテートなどのピロメリット酸誘導体；トリエチルシトレート、トリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、アセチルトリ(2-エチルヘキシル)シトレートなどのクエン酸誘導体；モノメチルイタコネート、モノブチルイタコネート、ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネート、ジ(2-エチルヘキシル)イタコネートなどのイタコン酸誘導体；ブチルオレエート、グリセリルモノオレエート、ジエチレングリコールモノオレエートなどのオレイン酸誘導体；メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、グリセリルモノリシノレート、ジエチレングリコールモノリシノレートなどのリシノール酸誘導体；n-ブチルステアレート、グリセリンモノステアレート、ジエチレングリコールジステアレートなどのステアリン酸誘導体；ジエチレングリコールモノラウレート、ジエチレ

10

20

30

40

50

ングリコールジヘラルゴネート、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルなどのその他の脂肪酸誘導体；トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジフェニルデシルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェートなどのリン酸誘導体；ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブロビレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ(2-エチルブチレート)、トリエチレングリコールジ(2-エチルヘキソエート)、トリブロビレングリコールジベンゾエート、ジブチルメチレンビスチオグリコレートなどのグリコール誘導体；グリセロールモノアセテート、グリセロールトリアセテート、グリセロールトリブチレートなどのグリセリン誘導体；エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、エポキシトリグリセライド、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化オレイン酸デシルなどのエポキシ誘導体；アジピン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステルなどのポリエステル系可塑剤などを挙げることができる。これらの中で、ブチルベンジルフタレート、オクチルベンジルフタレートなどのフタル酸ベンジルエステル系、トリクレジルホスフェート、ジフェニルデシルホスフェートなどのリン酸エステル系、アセチルトリブチルシトレート、トリブチルシトレートなどのクエン酸エステル系、ジブロビレングリコールジベンゾエート、トリブロビレングリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエートなどのジ安息香酸エステル系、アジピン酸エステル系、セバシン酸エステル系、ポリエステル系などの可塑剤を好適に用いることができる。これらの可塑剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。また、可塑剤に、ゴム、樹脂などの高分子化合物を溶解させたものを使用することもできる。

【0013】本発明組成物において、(C)可塑剤の配合量は、(A)(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子100重量部に対して、55~150重量部であることが好ましく、65~120重量部であることがより好ましい。可塑剤の配合量が(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子100重量部に対して55重量部未満であると、プラスチックの流動性が不足するおそれがある。可塑剤の配合量が(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子100重量部に対して150重量部を超えると、成形品が可塑剤のブリードを起こしやすくなり、また、機械的特性が低下するおそれがある。粘度が低いプラスチックは、実用上、

配合の自由度が高くなり、一般的にはより低粘度のプラスチックが重用される。プラスチック加工においては、少ない可塑剤量でゾルの粘度が低いと、成形加工性や成形物の物性の設計自由度が高くなるために、低粘度を与える技術が最も重要な基礎要件となっている。本発明のアクリル樹脂プラスチック組成物は、従来のアクリル樹脂プラスチックに比べて粘度が低く、かつ粘度の長期安定性に優れているので、軟質の成形品から硬質の成形品までに応用し、ディッピング、コーティング、注型材などとして広く用いることができる。本発明のアクリル樹脂プラスチック組成物の調製方法に特に制限はなく、例えば、擂潰機、ニーダー、ブラネタリーミキサー、横型パドルミキサー、バタフライミキサー、ディゾルバー、インテンシブミキサーなどを用いて、(メタ)アクリル酸エステル重合体粒子、ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステル及び可塑剤を十分に混合攪拌することにより、プラスチック組成物を調製することができる。また、ヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルについては、プラスチック調製時添加に代えて、重合後のラテックスに添加した後乾燥処理して用いることもできる。本発明組成物には、必要に応じて、顔料、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、希釈剤、難燃剤などを添加することができる。

【0014】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例において、樹脂の物性は下記の方法により測定した。

(1) 重量平均分子量

温度40℃、圧力665 Paで3時間減圧乾燥処理した樹脂500mgを、テトラヒドロフラン100mLに添加し、室温で24時間かけて溶解したのち、テトラヒドロフランを溶離液とし、ミックスゲルカラムを用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィーにかけ、標準ポリスチレンの保持時間を参照することにより測定する。なお、テトラヒドロフラン不溶解分は、除去して測定する。

(2) テトラヒドロフラン不溶解分

温度40℃、圧力665 Paで3時間減圧乾燥処理した樹脂500mgを、テトラヒドロフラン50mLに添加し、室温で24時間かけて溶解する。次いで、8,000 min⁻¹の遠心分離機に10分間かけ、ろ別して不溶解分を分離したのち、温度60℃で24時間乾燥し、重量を測定する。

(3) カルボキシル基含有量

重合後のラテックスを用い、水酸化カリウムと塩酸の標準滴定液を用いた伝導度滴定により、メタクリル酸単量体成分の含有量を測定する。メタクリル酸単量体は、粒子層とセラム(液漿)層に存在するので、先ずセラム層に存在するカルボキシル基のモル数を伝導度滴定により求め、次いで反応に使用した全メタクリル酸単量体重量

ラセラム層存在分を差し引いて粒子層存在分とし、カルボキシル基量の重量%に換算する。

(4) 平均粒子径

重合後のラテックスを用い、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置[(株)堀場製作所、LA-300型]を用いて測定した単一粒子径分布のメジアン径を平均粒子径とする。また、プラスチックの粘度及び成形品の物性は、下記の方法により測定した。

(1) 初期粘度

プラスチックの配合成分を、擂潰機を用いて一括して室温で10分間混合し、次いで圧力665 Paの真空攪拌脱泡機を用いて15分間脱泡処理し、粘度測定用のプラスチックを調製する。脱泡処理後に密閉容器に採取し、23℃で1時間放置したのち、温度23℃、相対湿度60%の環境下において、Brookfield M型粘度計を用い、ローターNo.4、回転数6 min⁻¹で測定する。

(2) 7日後粘度

初期粘度を測定したプラスチックを密栓して、40℃で7日間保存したのち、初期粘度と同様にして23℃で粘度測定を行う。

(3) 抗張力

プラスチックを、厚さ2mmのガラス板上にドクターナイフを用いて0.5mm厚に塗布し、180℃の熱風循環式オーブン中で10分間熱処理してシートを作製する。このシートを用いて、JIS K 7113に準じて、23℃における抗張力(=引張強度)を測定する。

(4) 伸張率

上記の抗張力の測定と同時に、破断時の伸張率を測定する。

【0015】製造例1

ステンレス鋼製容器に、単量体としてメチルメタクリレート95重量部とグリシジルメタクリレート5重量部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0重量部、分散剤としてステアリルアルコール1.5重量部、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0.3重量部及び脱イオン水150重量部を添加し、室温で30分間攪拌混合した。次いで、ホモミキサーの高剪断下での均質処理を通し、ステンレス鋼製重合容器に移送して、油相の粒子径が0.1~4μmの微細懸濁液として調整した。続いて、重合温度65℃で5時間攪拌下に重合を行い、少量サンプリングした反応液の固形分濃度より重合率95%以上を確認したのち反応を終了し、ラテックスを得た。このラテックスを、170℃の窒素気流の噴霧乾燥機を用いて乾燥し、さらに窒素シールした粉碎機を通して微粉末とした。得られた重合体粒子の単一平均粒子径は1.5μmであり、テトラヒドロフラン不溶解分は53.5重量%であった。この重合体粒子を、アクリル樹脂Aとする。

製造例2

単量体としてメチルメタクリレート97重量部とメタクリル酸3重量部を用い、連鎖移動剤としてトードテシルメルカプタン0.5重量部を添加した以外は、製造例1と同様に重合して、重合後に水酸化カリウムで中和処理したラテックスを得た。このラテックスを、170℃の窒素気流の噴霧乾燥機を用いて乾燥し、さらに窒素シールした粉碎機を通して微粉末とした。得られた重合体粒子の単一平均粒子径は1.7μmであり、テトラヒドロフラン不溶解分は1.3重量%であり、重量平均分子量は、2,050,000であった。また、カルボキシル基含有量は1.2重量%であったので、メタクリル酸単量体単位は2.3重量%、メチルメタクリレート単量体単位は97.7重量%である。この重合体粒子を、アクリル樹脂Bとする。

【0016】実施例1

*アクリル樹脂A100重量部、ポリグリセリン縮合リシノレート〔太陽化学(株)、チラバゾールD818M〕1重量部及び2-エチルヘキシルベンジルフタレート80重量部を攪潰機を用いて室温で10分間混合し、次いで圧力665Paの真空攪拌脱泡機を用いて15分間脱泡処理し、プラスチゾルを調製した。初期粘度は3.6Pa・sであり、7日後の粘度は3.8Pa・sであった。抗張力は15.9MPaであり、伸張率は300%であった。

実施例2～5及び比較例1～7

第1表に示す配合によりプラスチゾルを調製し、評価を行った。実施例1～5及び比較例1～7の配合組成及び評価結果を、第1表に示す。

【0017】

【表1】

*

第1表-1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合組成(重量部)	アクリル樹脂A	100	—	100	100	100
	アクリル樹脂B	—	100	—	—	—
	添加剤A	1	1	1	1	1
	添加剤B	—	—	—	—	—
	添加剤C	—	—	—	—	—
	添加剤D	—	—	—	—	—
	添加剤E	—	—	—	—	—
	添加剤F	—	—	—	—	—
	可塑剤A	80	80	—	—	—
	可塑剤B	—	—	80	—	—
	可塑剤C	—	—	—	70	70
粘度	初期 (Pa・s)	3.6	4.1	4.0	6.7	1.0
	7日後 (Pa・s)	3.8	4.0	3.7	6.8	3.1
物性	抗張力 (MPa)	15.9	14.7	13.4	17.1	15.2
	伸張率 (%)	300	290	280	290	270

【0018】

【表2】

第1表-2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
配合組成(重量部)	アクリル樹脂A	100	100	100	100	100	100	100
	アクリル樹脂B	—	—	—	—	—	—	—
	添加剤A	—	—	—	—	—	—	—
	添加剤B	1	—	—	—	—	—	—
	添加剤C	—	1	—	—	—	—	—
	添加剤D	—	—	1	—	—	—	—
	添加剤E	—	—	—	1	—	—	—
	添加剤F	—	—	—	—	1	—	—
	可塑剤A	80	80	80	80	80	80	—
	可塑剤B	—	—	—	—	—	—	80
	可塑剤C	—	—	—	—	—	—	—
粘度	初期 (Pa・s)	13.9	24.7	12.1	21.0	19.2	26.7	12.4
	7日後 (Pa・s)	17.5	25.6	16.6	23.2	21.4	29.1	11.9
物性	抗張力 (MPa)	14.1	13.8	14.2	14.0	14.1	14.0	13.1
	伸長率 (%)	260	260	260	260	260	260	260

【0019】[注]

添加剤A：ポリグリセリン縮合リシノレート

[太陽化学(株)、チラバゾールD818M]

添加剤B：ポリオキシエチレン(6モル)ノニルフェニルエーテル、HLB8.5

添加剤C：ポリオキシエチレン(20モル)ソルビタンモノラウレート、HLB15.6

添加剤D：ポリオキシエチレン(4モル)オレイルエーテルリン酸ナトリウム、HLB7.1

添加剤E：ポリエチレングリコール(6モル)モノラウレート

添加剤F：ポリオキシエチレン(6モル)ビスフェノールAラウレート

可塑剤A：2-エチルヘキシルベンジルフタレート

可塑剤B：アセチルトリブチルシトレート

可塑剤C：ジフェニルイソデシルフォスフェート

第1表に見られるように、ポリグリセリン縮合リシノレートを配合した実施例1～5のアクリル樹脂プラスチゾ*

20*ルは、初期粘度が、比較例1～7の従来のアクリル樹脂プラスチゾルより1桁小さく、低粘度で、可塑剤添加量を減らすことも可能であり、40℃に7日間放置したのちも、粘度上昇はわずかであり、粘度安定性にも優れている。また、実施例1～5のアクリル樹脂プラスチゾルから得られるシートは、従来のアクリル樹脂プラスチゾルから得られるシートと同等又はそれ以上の物性を有している。さらに、熱安定性、耐候性及び成形物色調に関しても、実施例1～5のアクリル樹脂プラスチゾルから得られるシートは、従来のアクリル樹脂プラスチゾルから得られるシートと同等又はそれ以上であった。

30

【0020】

【発明の効果】本発明のアクリル樹脂プラスチゾルは、少量のヒドロキシ脂肪酸多価アルコールエステルを含有するために、粘度が低く、粘度安定性に優れているので、配合の自由度が大きく、可塑剤の選択の幅が広く、軟質から硬質までさまざまな成形品を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 永瀬 敏夫

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
ゼオン化成株式会社川崎研究所内

Fターム(参考) 4J002 A8052 AE053 BC011 BC091

BE041 BF021 BG011 BG041

BG051 BG071 BG091 BH021

BQ001 CD011 EH046 EH047

EH097 EH107 EH147 EW047

FD027 GJ000 GL00